SPEKTRALANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN AN DEN KANALSTRAHLEN VON ALUMINIUM, SCHWEFEL UND CHLOR

ACAD.
GÖ. BAT.
BIBL.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

GEORG-AUGUST-UNIVERSITÄT IN GÖTTINGEN

EINGEREICHT

VON

ROBERT KÜNZER
AUS AACHEN

GÖTTINGEN 1914

LEIPZIG
JOHANN AMBROSIUS BARTH
1914

Referent: Geh. Regierungsrat Prof. Dr. E. Riecke.

Tag der mündlichen Prüfung: 4. März 1914.

Als Dissertation angenommen von der math.-naturw. Abteilung der philos. Fakultät der Universität Göttingen.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

MEINER LIEBEN MUTTER,
DEM ANDENKEN MEINES VATERS!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548110_0131

Übersicht über den Inhalt:

1. Teil: Allgemeine Methoden. — § 1. Probleme. — § 2. Optische Methoden. — § 3. Mechanische Methoden. — § 4. Elektrische Methoden.

2. Teil: Spektrum des Aluminiums. — § 5. Spezielle Methoden. — § 6. Dupletserien. — § 7. Funkenlinien. — § 8. Weitere Bogenlinien des Aluminiums. — § 9. Resultate über das Al-Spektrum.

3. Teil: Spektrum des Schwefels. — § 10. Spezielle Methoden. — § 11. Die verschiedenen Linienspektren des Schwefels. — § 12. Zerstreuung und bewegte Intensität in den S-Kanalstrahlen. — § 13. Vergleich der Kanalstrahlenbilder für die Bogen- und Funkenlinien des Schwefels. — § 14. Zuordnung der verschiedenen Spektren des Schwefels. — § 15. Resultate über das Schwefelspektrum.

4. Teil: Spektrum des Chlors. — § 16. Spezielle Methoden. — § 17. Bogen- und Funkenspektrum des Chlors. — § 18. Vergleich der Kanalstrahlenbilder der Bogen- und Funkenlinien des Chlors. — § 19. Kanalstrahlenverhalten der „scharfen“ und „unscharfen“ Cl-Funkenlinien. — § 20. Resultate über das Chlorspektrum.

---

1. Teil.

Allgemeine Methoden.

§ 1. **Probleme.** In der Entdeckung des Stark-Doppler-Effektes ist der Spektralanalyse das Mittel erwachsen, den Träger des Zeemanschen Oszillators der Linienspektren experimentell zu fassen. Nach den neueren Untersuchungen Prof. Starks mit seinen Schülern über das He[1]), Al[2]), Ar[3]) dürfte wohl wenig Zweifel mehr bestehen, daß einmal die positiven Atomionen als die Lichtträger zu gelten haben und daß

---

1) J. Stark, A. Fischer u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. **40**. p. 499. 1913.

2) J. Stark, R. Künzer u. G. Wendt, Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. p. 430. 1913.

3) J. Stark und H. Kirschbaum, Ber. d. Münch. Akad. d. Wiss. p. 331. 1913.

darüberhinaus das Atomion bei n-facher Ionisierung eine zugeordnete, selbständige n-te Frequenzreihe ausstrahlt.

Die große Tragweite dieser Ergebnisse ließ es indessen wünschenswert erscheinen, weitere Elemente auf ihr Verhalten hin zu prüfen und dem Zusammenhang zwischen den dort bekannten oder etwa noch zu beobachtenden Spektren einerseits und der Wertigkeit ihrer Träger anderseits nachzugehen.

Von früher her lagen nun besonders auffallende Beobachtungen am Sauerstoff vor. Im Gegensatz zu den nichteingeordneten, den Funkenlinien, zeigten nämlich die Runge-Paschenschen Serienlinien[1]) selbst unter günstigsten Bedingungen für Optik und elektrisches Feld nur ganz geringe bewegte Intensität. Stand der Sauerstoff mit dieser Liniengruppe vereinzelt da? Zur Entscheidung dieser Frage bot sich der serienverwandte Schwefel wie von selbst dar und es wurde daher auf Veranlassung von Stark eine dahingehende Untersuchung dieses Elements durchgeführt. Sollten, wie zu erwarten, ähnlich dem Sauerstoff verschiedenwertige Bogen- und Funkenspektren festgestellt werden, so bedeutete dies zudem eine gewisse Klarstellung der ganzen 6. Gruppe des periodischen Systems überhaupt.

Um einen Vertreter der früher noch unberücksichtigten Halogene heranzuziehen, wurde weiterhin eine Untersuchung des Cl durchgeführt. Diese Gruppe, in der Chemie als elektronegativ bekannt, bot hinsichtlich der Feststellung „positiver" Atomspektren erhöhtes Interesse wegen ihrer Gegenstellung zu den eingangs aufgeführten elektropositiven Edelgasen. Das Chlor wurde in diesem Falle bevorzugt, weil sein niederes Atomgewicht noch volle Leistungsfähigkeit des verfügbaren Spektrographen gewährleistete.

Demgegenüber stellt sich die Bearbeitung des Aluminiums nur als indirekt veranlaßt dar, wenngleich auch dieses Element als chemisch dreiwertig von vornherein großes Interesse hätte bieten können. In den Chlorröhren traten nämlich infolge der verwandten Al-Elektroden Al-Strahlen in reichem Maße zutage, welche ihrerseits auf den Cl-Spektrogrammen

1) C. Runge und F. Paschen, Wied. Ann. 61. p. 641. 1897.

entsprechende bewegte Intensität erkennen ließen. Aus diesen gelegentlichen Beobachtungen wuchs dann die selbständige Untersuchung des Al hervor. Ihre Ergebnisse sind, soweit sie das sichtbare Spektrum zum Gegenstand haben, bereits an früherer Stelle[1]) behandelt.

Hier sollen Fragen ihre Beantwortung finden, wie sie das Ultraviolett des Spektrums stellt: Fragen nach dem Träger der verschiedenen Dupletserien, nach der Zuordnung ultravioletter Funkenlinien zu den Typen im Sichtbaren.

§ 2. **Optische Methoden.** Die Erfordernisse, denen zur Beobachtung bewegter Intensitäten seitens der Apparatur entsprochen sein muß, sind in der Literatur wiederholt Gegenstand eingehender Besprechung gewesen. Im Sinne dieser Erörterungen wurde den Gesichtspunkten großer Lichtstärke, scharfer Bildzeichnung, sowie ausreichender Dispersion zur deutlichen Entwickelung der Verteilungskurve bewegter Intensität grundlegende Aufmerksamkeit gewidmet.

Zu Zwecken der Untersuchung wurden lediglich Prismenspektrographen verwandt, und zwar für das Sichtbare ein an anderer Stelle[2]) beschriebener Glasspektrograph, wie ihn Prof. Stark bereits bei seinen früheren Beobachtungen gebraucht hatte. Im wesentlichen wiederholt, bestand dessen Optik neben einem Geradsichtprisma größter Dispersion aus einem Kollimator- sowie Kameraobjektiv von je 30 cm Brennweite und 1:6,5 Öffnungsverhältnis. Die endgültige Anordnung umfaßte einen Spektralbereich von Rot bis in den Anfang des Ultravioletts (λ 3889 Å.), litt aber an dem Nachteil, daß für verschiedene Spektralbezirke zwecks Gewinnung größter Schärfe verschiedene Einstellungen des Kollimators nötig wurden. Da dieser Fehler aber ohne Verzicht auf Dispersion nicht zu umgehen war, mußte leider bei Gewinnung des Plattenmaterials mit ihm gerechnet werden. Tatsächlich waren die Arbeiten am S, Cl, Al bereits dem Abschluß nahe, als durch Prof. Stark zu seinen Zwecken ein größerer Umbau des Spektrographen

1) J. Stark, R. Künzer und G. Wendt, Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. p. 430. 1913.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. **26.** p. 808. 1907.

vorgenommen wurde. Dieser bestand, wie andernorts[1]) mitgeteilt, in der Einordnung eines zweiten Rutherfordprismas zusamt der Auswechselung des Kameraobjektivs gegen ein Zeißtessar von 30 cm Brennweite, von 1 : 3,5 Öffnungsverhältnis. Dadurch wurden Dispersion und Lichtstärke bedeutend verbessert, desgleichen die Bildschärfe, die nunmehr für den gesamten Plattenbezirk, von Grün λ 5200 Å. bis Violett λ 3889 Å., gleichzeitig vollkommen wurde.

Diesen Vorteilen gegenüber war der Wunsch natürlich, sie zur Reifung der früheren Resultate heranzuziehen. Auf Grund der früheren Erfahrung gewonnen, stellten sich die neuen Spektrogramme alsbald den alten gegenüber als weit überlegen heraus. Sie wurden mit wachsender Zahl in der Beurteilung von Einzelfragen überhaupt maßgebend und sollen darum auch der folgenden Diskussion allein zugrunde gelegt werden. Bezüglich des alten Plattenmaterials sei, ungeachtet der ihm gewidmeten Zeit und Mühe, nur soweit Bericht erstattet, als es bestätigt, daß die Ergebnisse hier wie dort einander völlig gleichen.

Außer den Arbeiten im Sichtbaren wurde im Falle des Al auch das Ultraviolett der Untersuchung unterworfen, zu welchem Zweck die Verwendung eines großen Hilgerschen Quarzspektrographen statthatte. Leider befriedigte dessen Zeichnung nur wenig, so daß bei den Aufnahmen unter Verzicht auf Ausnutzung der Objektive mit kleiner Blende gearbeitet werden mußte.

Im Arbeitsraume wurde ständig für gleiche Temperatur gesorgt und ihre Aufrechterhaltung an Hand eines Thermographen überwacht. Als photographische Platten wurden verwandt: im Sichtbaren Agfa-Extrarapid, im Ultraviolett Schleußnerplatten, die ausnahmslos mit Rodinal 1 : 10 unter Bromkalizusatz entwickelt wurden und deren Schwärzungsmessungen mit einem Hartmannschen Mikrophotometer ausgeführt worden sind. Soweit nötig, wurde als Vergleichsspektrum das Helium benutzt, das in Verbindung mit anderen bekannten Linien zur Orientierung völlig ausreichte. Ohnehin

---

1) J. Stark, A. Fischer u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. **40.** p. 508. 1913.

war die Neubestimmung von Wellenlängen nicht Gegenstand der Arbeit; es wurden vielmehr für Cl und S die vorzüglichen Arbeiten von Eder und Valenta[1]), für Al die von Exner und Haschek[2]) zugrunde gelegt.

Bezüglich der Festlegung der Stelle der „ruhenden" Linie, die auf allen folgenden Photogrammen naturgemäß anzugeben war, sei noch bemerkt, daß ihre Lage stets durch Anschlußmessung an passende Grundlinien gesichert wurde. Als solche waren besonders die Linien des Heliums geeignet, die ja den Ausführungen des § 3 zufolge durchgängig auf den Spektrogrammen vorhanden waren. Auch einige Hg-Linien konnten z. B. im Falle des Chlors verwendet werden. Die Geschwindigkeitsintervalle oder Abschnitte in den Verteilungskurven bew. Intensität sind im wesentlichen auf Grund der Erfahrung eingetragen. Die daran anschließende Diskussion und Deutung des phänomenologischen Materials ist auf Grund der neueren Arbeiten Prof. Starks gegeben.

§ 3. **Mechanische Methoden.** Hinsichtlich der Form und Aufstellung entsprachen die verwendeten Kanalstrahlenröhren den Erläuterungen, wie sie von Prof. Stark[3]) gelegentlich der Arbeit über das He gegeben worden sind. (Länge des Kanalstrahlenraumes 12, Elektrodenabstand [Al] 12 cm, äußerer Rohrdurchmesser ca. 5,5 cm). Das Ende der Röhre war durchweg rund verblasen und wurde nur zu Zwecken der ultravioletten Al-Beobachtungen mit einer aufgekitteten Quarzscheibe geschlossen. Zur Regelung des Gasinhaltes wies die Röhre im ganzen vier Seitenansätze auf: je eine Zuleitung zur Pumpe und dem Heliumvorratsgefäß, ferner an der Unterseite zwei kurze etwa 12 cm tiefe Ansätze. Von diesen diente der eine, an der Anode gelegene, dazu, die eingebrachten festen Substanzen aufzunehmen, welche auf diese Art vom Einfluß der Glimmstromwärme frei und in ihrer Dampfzufuhr zur Hauptröhre von äußerer Heizung allein abhängig gelagert waren. Diese Anordnung bewährte sich deswegen insbesondere, weil

1) J. M. Eder und E. Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, Wien 1904.

2) F. Exner und E. Haschek, Tabellen der Funkenlinien, Wien 1902.

3) J. Stark, A. Fischer und H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 40. p. 512. 1913.

bei der Anwendung der neuen „Heliumtechnik“ durchweg nur geringe Partialdrucke des zu untersuchenden Hauptgases zuzulassen waren.

Während der Arbeit wurde nämlich der große Einfluß der Zerstreuung der Kanalstrahlen auf die Lichtemission aufgefunden, wie dies von Stark an anderer Stelle [1]) ausführlich diskutiert worden ist. Gemäß diesen Erörterungen war zur Beobachtung bewegter Intensität danach zu streben, die zu untersuchenden schwereren Atomstrahlen in einer leichteren Gasatmosphäre zum Verlauf zu bringen. Als Gasfüllung wurde darum in den meisten Fällen He verwandt, dem das Hauptgas bis zu einem gewissen, mit dem Versuch wechselnden Teilbetrag beigefügt war. Im Sinne einer örtlichen Verarmung des Kanalstrahlenraumes an schwereren Gasmolekülen sollte der erwähnte, zweite Ansatz hinwirken, der hinter der Kathode gelegen, während des Versuches auf der Temperatur der flüssigen Luft gehalten wurde.

Zur Herstellung der Vakua wurde eine Gaede-Quecksilber-mit Kapselpumpe benutzt unter Vorlagerung einer P_2O_5-Trocknungsröhre und, wie anfänglich beim Schwefel, einer Röhre mit Cu-Spänen, welche aber später, auch beim Cl und Al, einem Kondensationsgefäße wich. Wie erwähnt, entspräche eine Skizze der Apparatur völlig der von Stark anläßlich der He-Arbeit [2]) mitgeteilten; auch in den Einzelheiten des Umgangs mit He sind die dortigen Ausführungen maßgebend.

§ 4. **Elektrische Methoden.** Die im vorliegenden Falle für einige Elemente gestellte Aufgabe, verschiedenartige Kanalstrahlenspektren mit Hilfe des Starkeffektes auseinanderzulegen, bedingt die Anwendung verschieden hoher Kathodenfälle, die nach Erfahrung günstig mit etwa 3500, 7500 und 15000 Volt anzusetzen sind. Die beiden ersten Werte konnten mit Gleichstrom hergestellt werden, wozu eine Hochspannungsdynamo von 5000 und eine Batterie von ca. 3500 Volt zur Verfügung stand. Die Messung der Spannungen geschah mit einem Braunschen oder einem Siemens-Halskeschen Elek-

---

1) J. Stark und H. Kirschbaum, Phys. Zeitschr. **14.** p. 433. 1913.

2) J. Stark, A. Fischer und H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. **40.** p. 513. 1913.

trometer, je nachdem Bereiche bis 5000 oder 10000 Volt zur Beobachtung standen. Die Stromstärke wurde abgelesen an einem Weston-Milliampèremeter, das $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Amp. für den Skalenteil zeigte. Die hohe Spannung wurde mit einem großen Induktor erzeugt, in dessen Primärkreis ein Hg-Turbinenunterbrecher lief und dessen Sekundärkreis eine Ventilröhre aufwies. Traten dann, infolge geeignet gewählten Druckes, in der Kanalstrahlenröhre eben Röntgenstrahlen auf, so handelte es sich nach Versuchen von H. Kirschbaum im Aachener Institut um ein Kathodengefälle von rund 15000 Volt.

Zugleich mit den eigentlichen Kanalstrahlenspektrogrammen wurden auch Aufnahmen der positiven Säule gewonnen, wie sie unter verschiedenen Bedingungen das Licht kapillarer Gasfäden beobachten läßt. Zur Erzielung des Bogencharakters der Spektren, wie er kleinen Stromdichten eignet, wurde ein starkes Induktorium mit Wehneltunterbrecher benutzt Dabei lag meistens der Geißlerröhre parallel eine mäßige Kapazität.

Zur Gewinnung der Funkenspektren wurde dagegen eine andere Anordnung gewählt, die mit einer 20-plattigen Influenzmaschine als Stromquelle arbeitete. Dabei waren ihre Pole mit je einem Beleg paralleler Flaschen verbunden, außerdem lag an den Enden der Maschine ein Stromkreis, in welchem die Geißlerröhre und eine Funkenstrecke in Luft hintereinander geschaltet waren. Die oszillatorische Entladung der Kapazität erfolgte demnach durch die Spektralröhre hindurch und lieferte in dieser einen Strom von großer Dichte.

2. Teil.

Spektrum des Aluminiums.

§ 5. **Spezielle Methoden.** Die hier mitzuteilenden Ergebnisse beziehen sich auf das ultraviolette Spektrum des Aluminiums, das, wie erwähnt, mit einem Hilgerschen Quarzspektrographen untersucht wurde. Die Leistungsfähigkeit dieses Apparates, da er hauptsächlich der Bildschärfe, teilweise auch der Dispersion ermangelte, blieb indessen weit hinter der des vorbeschriebenen Glasspektrographen zurück, mit Hilfe dessen,

wie erwähnt, die anderwärts[1]) mitgeteilten Ergebnisse im sichtbaren Spektrum gewonnen sind. Die Folge wird darum sein, daß auch die Diskussion in den Einzelheiten eine Beschränkung erleidet, deren Einfluß im folgenden übrigens jeweils mitzuerörtern sein wird. Für das äußerste Ultraviolett ($\lambda < 200\ \mu\mu$) wurde eine Aufnahme mit einem Flußspatspektrographen gemacht unter Verwendung von Schumannplatten.

Um das Al in den Kanalstrahlen zum Auftreten zu bringen, wurde bei den endgültigen Versuchen $AlCl_3$ verwandt. Wurden nämlich die $AlCl_3$-Dämpfe durch Erhitzen aus einem Seitenrohr vor die Anode geleitet, so wurden die Moleküle durch die Kathodenstrahlen dissoziiert und traten zum großen Teil dann als Al-Strahlen hinter der Kathode aus. (Unter anderem war dies an der schnellen Schwärzung der Röhre deutlich zu erkennen.) Begreiflicherweise wurde eine ähnliche Wirkung erzielt, wenn man statt des Chlorids das reine Chlor als Ausgangsmaterial benutzte, weil dann das Chlor auf dem Umwege über die Al-Elektroden wieder $AlCl_3$ in den Gasraum überführte. Endlich wurden die Al-Linien noch gewonnen, wenn andere Chloride wie $HgCl_2$ oder BCl_3 sich in der Röhre befanden; unschwer dürfte dem $AlCl_3$ wiederum die Rolle des Vermittlers zuzuerkennen sein.

§ 6. **Dupletserien.** J. R. Rydberg[2]), H. Kayser und C. Runge[3]) haben die dem ersten Blick auffallenden Duplets im Bogenspektrum des Aluminiums in zwei Serien, eine erste und zweite Dupletnebenserie geordnet. Auf den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Kanalstrahlenspektrogrammen treten in beträchtlicher Intensität von der ersten Nebenserie folgende Duplets auf: λ 3092,9—3082,3, 2575,2—2568,1, 2373,2—2367,1, 2269,2—2263,5, 2210,2—2204,7, 2174,1—2168,9, 2150,7—2145,5, 2134,8—2129,5; von der zweiten Nebenserie die Duplets: λ 2660,5—2652,6, 2378,5—2372,2, 2263,8—2258,3. Diese ultravioletten Glieder der beiden Serien zeigen dasselbe Verhalten wie das bereits untersuchte Duplet 3961,7—3944,2 Å. Es ist nämlich die Intensität der ruhenden Linie überwiegend gegen diejenige des bewegten Streifens.

1) J. Stark, R. Künzer u. G. Wendt, B. d. Berl. Ak. d. Wiss. p. 430. 1913.
2) J. R. Rydberg, K. Svenska, Vet.-Akad.-Handl. **23.** Nr. 11. 1890.
3) H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. **48.** p. 126. 1893.

In Fig. 1 sind die Kanalstrahlenbilder für die Komponenten eines Duplets der ersten Serie λ 2575,2—2568,1 Å. mitgeteilt; Fig. 2 stellt ihnen die Bilder für die Komponenten

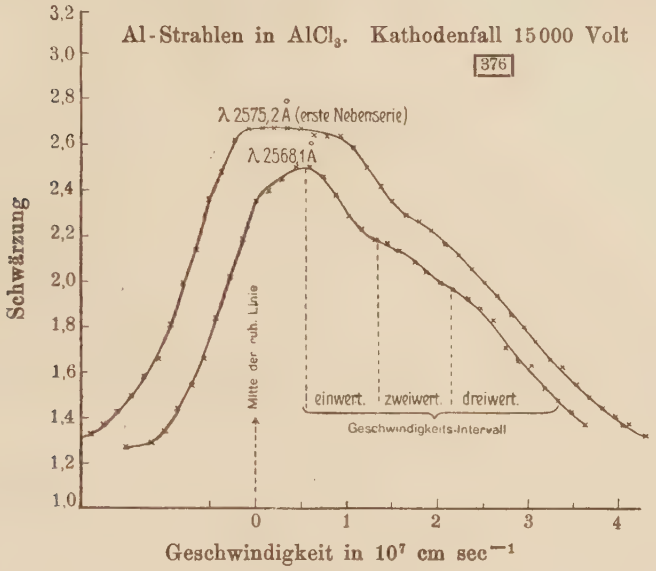


Fig. 1.

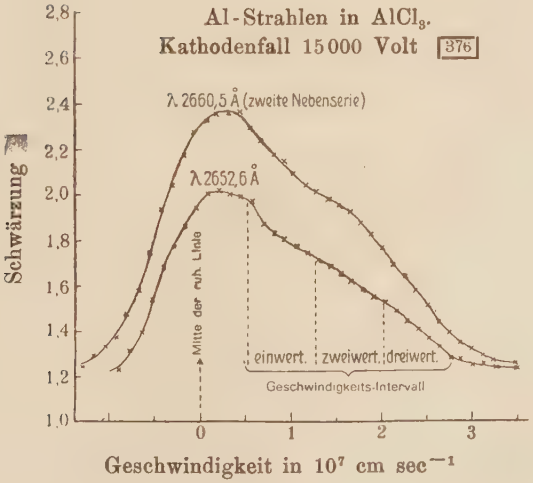


Fig. 2.

eines benachbarten Duplets der zweiten Serie λ 2660,5—2652,6 Å. gegenüber. Dabei ist in beiden Figuren, um einen genauen Vergleich zu ermöglichen, der Abstand einer Stelle der bewegten Intensität von der Mitte der ruhenden Linie nach der bekannten Formel $v = (\Delta\lambda/\lambda)\,c$ in Geschwindigkeit umgerechnet und als Abszisse eingetragen worden.

Wie nun die Figuren lehren, tragen die Komponenten desselben Duplets vollkommen gleiche Züge ihrer Kanalstrahlenbilder. Ferner zeigen alle Glieder der ersten und diejenigen der zweiten Serie Übereinstimmung, soweit dies die variable Dispersion des Spektrographen überhaupt beurteilen läßt. Wie aber weiterhin aus dem Vergleich der Figg. 1 u. 2 untereinander zu ersehen ist, besteht auch für die Gesamtheit beider Nebenserien das vollkommen gleiche Kanalstrahlenverhalten. Nach den Erfahrungen an anderen Elementen ist demnach zu folgern, daß beide Serien denselben Träger besitzen, und zwar ist dieser, gemäß dem Befund an dem Duplet λ 3961,7—3944,2 Å. im Sichtbaren, das positiv einwertige Al-Atomion.

In der Kurve der bewegten Intensität sind in den Figg. 1 u. 2 mehr oder minder deutlich Wendepunkte zu erkennen. Es sind darum auch in den Figg. 1 u. 2 drei Geschwindigkeitsintervalle unterschieden worden. Doch kann diese Feststellung wegen der ungenügenden Leistungsfähigkeit des Spektrographen nicht als ganz sicher betrachtet werden. Treten dennoch drei Geschwindigkeitsintervalle unter den angewandten Versuchsbedingungen wirklich auf, so ist dies nach den Darlegungen Starks an den Linien des He, Al, Ar in folgender Weise zu erklären.

Die bewegte Intensität im ersten Intervall ist solchen Al-Ionen zuzuweisen, welche positiv einwertig den Kathodenfall durchliefen, das zweite Intervall dagegen solchen, welche vor der Kathode zwar positiv zweiwertig anliefen, hinter ihr aber eine einfache Elektronisierung erfuhren und in diesem Zustande Licht emittierten. Das dritte Intervall endlich ist seitens solcher Ionen mit Intensität erfüllt, die nach dem dreiwertigen Durcheilen des Kathodenfalles eine dreiwertige Geschwindigkeit angenommen haben, dann aber durch zweifache Elektronisierung in den positiv-einwertigen Zustand zurückgebildet worden sind.

§ 7. **Funkenlinien.** Ähnlich wie im Sichtbaren, so gesellen sich auch im Ultraviolett beim Übergang zum Funken den

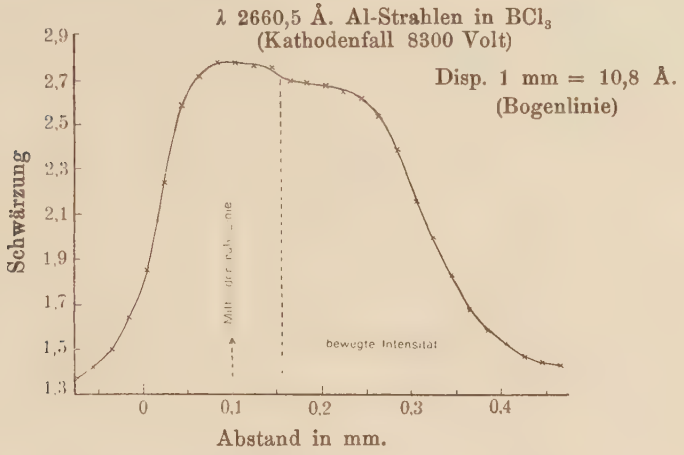


Fig. 3.

vorgenannten Duplets neue Linien, die Funkenlinien, hinzu. Von ihnen sind nach meinen Kanalstrahlenspektrogrammen

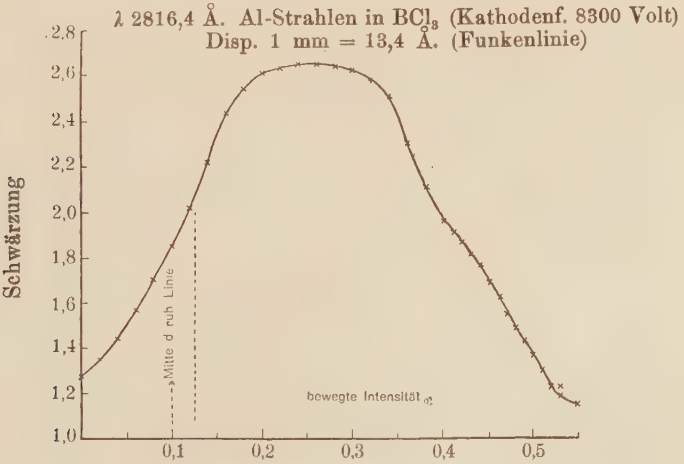
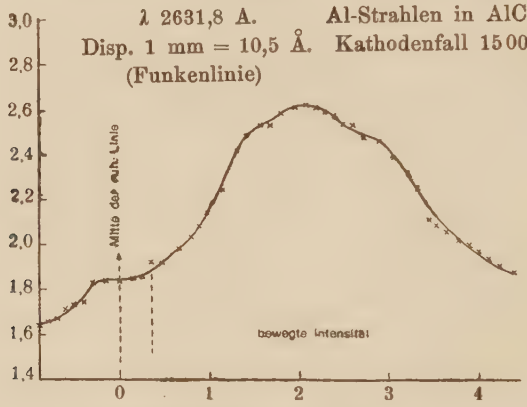


Fig. 4.

die folgenden namentlich zu erwähnen: λ 3900,83—3612,61—3601,98—3587,05—2816,41—2641,83 Å.

Entsprechend den früher im Sichtbaren gewonnenen Erfahrungen ist auch im ultravioletten Kanalstrahlenspektrum das Verhalten der Funkenlinien auffällig verschieden von dem der Bogenlinien. Sie bilden nämlich im Gegensatz zu diesen die bewegte Intensität viel stärker aus als ihre ruhende. Es ist dies ohne weiteres für die Linie λ 2816,4 Å. aus Fig. 4 zu



Geschwindigkeit in 10^7 cm sec^{-1}.

Fig. 5.

entnehmen, welcher vergleichshalber in Fig. 3 das *demselben* Spektrogramm angehörende Kanalstrahlenbild der Bogenlinie λ 2660.5 Å. gegenübergestellt worden ist. Für eine weitere Funkenlinie λ 2631,8 Å. ist aus Fig. 5 ebenfalls das Überwiegen großer bewegter Intensität gegenüber geringer ruhender Intensität deutlich zu ersehen. Bezüglich des Auftretens zweier Wendepunkte im Verlauf der Kurven, wie sie einer Beschleunigung vor der Kathode in drei Geschwindigkeitsstufen entsprächen, sei aber auch hier von einer Diskussion abgesehen, da Feinheiten dieser Art über die Leistungsfähigkeit des Hilgerspektrographen hinausgreifen. Es sei daher die Aussage auf die vorstehende Kennzeichnung des Unterschiedes zwischen bewegter und ruhender Intensität bei den behandelten Linien beschränkt, welche damit zugleich das charakteristische Kanalstrahlenverhalten ihrer ganzen Gruppe aufzeigen. Auf Grund ihres Gegensatzes zu den Bogenlinien, und auf Grund der Ergebnisse im sichtbaren Al-Spektrum ist daher mit

Sicherheit der Schluß zu ziehen, daß die Träger des ultravioletten Funkenspektrums zwei- oder dreiwertige positive Atomionen sind. Welchen Linien im einzelnen die zwei- oder dreiwertigen Träger zuzuordnen sind, konnte leider nicht entschieden werden, da dies an den Mängeln des Spektrographen scheiterte.

§ 8. **Weitere Bogenlinien des Aluminiums.** In den Spektrogrammen, die von den Kanalstrahlen gewonnen wurden, treten außer den vorbehandelten Liniengruppen die folgenden Duplets auf: λ 3057,27—3050,20, 2321,6—2317,5, 2319,1—2315,0 Å. Die Differenz ihrer Wellenzahlen beträgt für das erste Duplet 75,8, für das zweite 76,1, für das dritte 76,3, während bei den bekannten, in § 6 besprochenen Duplets diese Zahl den Wert 111 besitzt. Die Übereinstimmung der ersteren Zahlen untereinander, ihre Verschiedenheit von der anderen Wellenzahlendifferenz machen es daher sicher, daß die neuen Duplets nicht zu denjenigen der bekannten Nebenserien gehören, legen vielmehr die Vermutung nahe, daß es sich um Glieder besonderer Al-Dupletserien handelt.

Ihrem Charakter nach sind die neuen Duplets zweifellos dem Bogenspektrum des Aluminiums zuzuweisen. H. Kayser[1]) und C. Runge erhielten sie jedenfalls, beträchtlich intensiv, im Bogenspektrum. Aber auch in ihrem Kanalstrahlenverhalten stehen sie den übrigen Bogenlinien, d. h. den normalen Duplets sehr viel näher als den Funkenlinien. Es äußert sich dies darin, daß auch sie das Maximum ihrer ruhenden Intensität stärker ausbilden als das der bewegten Linie. Für die Photometrierung war das erste Duplet λ 3057,27—3050,20 Å. wegen der örtlich geringen Dispersion leider ungeeignet. Deshalb wurde hierfür die Linie λ 2321,6 Å. ausgewählt.

In Fig. 6 ist das für sie erhaltene Kanalstrahlenbild zusammen mit demjenigen der Komponente λ 2367,1 Å. eines benachbarten „normalen“ Duplets dargestellt. Zwar soll damit die Aufmerksamkeit nicht auf den Vergleich der Verteilungskurven hingelenkt werden, wie sie im einzelnen verlaufen; es soll vielmehr nur gezeigt werden, daß bei beiden Arten

1) H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. 48. p. 126. 1893.

von Duplets die ruhende Linie stärker herauskommt als der bewegte Streifen.

Kayser und Runge führen nun außer diesen und den zuerst behandelten Duplets noch die folgenden Bogenlinien an, die keiner der beiden Dupletserien angehören. Es sind dies: λ 3066,28—3064,42—3060,04—3054,81 Å. sowie die beiden Paare λ 2426,22—2419,64 und 2231,27—2225,77 Å. Diese Linien sind aber auf meinen Kanalstrahlenspektrogrammen gar nicht vertreten, was um so mehr auffallen muß, als ihre Intensität im Bogenspektrum nach den Angaben Kayser und

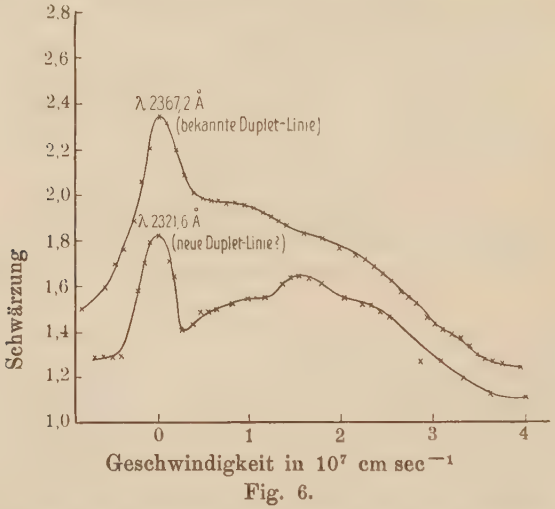


Fig. 6.

Runges die gleiche sein soll wie die der neuen Duplets. Die Linien dürften also vielleicht dem Al überhaupt nicht angehören. Indessen kann der Vollständigkeit halber angeführt werden, daß die im äußersten Ultraviolett liegenden intensiven Aluminiumlinien λ 1989,9—1935,3—1862,2—1854,1 Å. auch im Spektrum der Kanalstrahlen auftreten, wie dies mit dem erwähnten kleinen Flußspatspektrographen festgestellt wurde. Freilich reichte dessen geringe Dispersion nicht hin, sichere Aussagen über die Kanalstrahlenbilder zu gewinnen.

§ 9. **Resultate über das Al-Spektrum.**

1. Die Duplets der ersten und zweiten Nebenserie des Aluminiums haben denselben Träger, nämlich das positiv einwertige Al-Atomion.

2. Bei den ultravioletten Al-Funkenlinien ist im Vergleich zu den Bogenlinien die bewegte Intensität sehr viel größer als die ruhende; sie haben das positiv zwei- oder dreiwertige Al-Atomion als Träger.

3. Im Al-Bogenspektrum treten außer den bekannten noch andere Duplets auf von kleinerer Differenz der Wellenzahlen; sie stehen in ihrem Kanalstrahlenverhalten den bekannten Dupletlinien viel näher als den Funkenlinien und haben daher wahrscheinlich ebenfalls das positiv einwertige Atomion als Träger.

3. Teil.

Spektrum des Schwefels.

§ 10. **Spezielle Methoden.** Um die S-Kanalstrahlen in reiner S-Atmosphäre zu untersuchen, wurde zunächst die Stromröhre unter mäßigem Erhitzen und gleichzeitigem Auspumpen von Gasen befreit. Dann wurde aus dem festen Schwefel enthaltenden Seitenrohr durch Erwärmen S-Dampf in die Hauptröhre übergeführt, welche ihrerseits durch die Glimmstromwärme und Heizung mit einer Bunsenflamme auf erhöhter Temperatur gehalten wurde. Dabei gaben naturgemäß die Glaswand wie auch die Elektroden zunächst noch Verunreinigungen ab, so daß die Füllung der Röhre aus Schwefeldampf und Wasserstoff sowie Kohlenwasserstoffen bestand. Dessen ungeachtet wurde alsbald mit der Aufnahme von Spektrogrammen begonnen und durch Heizen und Auspumpen eine immer reinere Gasfüllung erzielt. Da die Röhren gewöhnlich mehrere der langfristigen Expositionen ausdauerten, so gelangen Aufnahmen an fast reinem S-Dampf.

Um aber die S-Kanalstrahlen auch unter den Bedingungen schwacher Zerstreuung zu untersuchen, wurde Helium als Gasfüllung benutzt. Da dieses die Aufrechterhaltung des Glimmstromes übernahm, so bedurfte es für die Hauptröhre keiner weiteren Heizung mehr. Es genügte, wenn der Schwefel durch langsames Erwärmen aus dem Seitenansatz in die Hauptröhre getrieben wurde und hier den fortgesetzt ausscheidenden Schwefel ersetzte. Unter diesen Umständen arbeitete die Röhre ohne Aufwand von Mühe, während die Aufrechterhaltung des reinen S-Dampfes große Schwierigkeiten bereitete.

Die spektrale Untersuchung der Schwefelkanalstrahlen wurde ergänzt durch eine Untersuchung der in der positiven Säule zur Emission kommenden Linienspektren. Zu diesem Zweck wurde eine Geißlerröhre mit Kapillare benutzt und fester Schwefel in sie eingetragen. Die Röhre wurde sodann samt der eingeschlossenen Substanz im Vakuum kräftig erhitzt und unter Stromdurchgang und unter Zuhilfenahme des Bunsenbrenners einer fortgesetzten Erwärmung unterworfen. Diese endigte nach etwa zweistündiger Dauer mit dem Abschmelzen der Röhre, nachdem die Entgasung genügend fortgeschritten war. Die zu den Aufnahmen benötigte Regelung des Dampfdrucks wurde dadurch bewerkstelligt, daß elektrische Heizung und Bunsenflamme nebeneinander gebraucht wurden.

§ 11. **Die verschiedenen Linienspektren des Schwefels.** Wie der spektral analoge Sauerstoff[1]), so besitzt auch der Schwefel mehrere Linienspektren, die je nach ihrem Bogen- oder Funkencharakter in zwei Gruppen eingeteilt werden können. Die ersteren oder Bogenspektra erscheinen in der positiven Säule bei kleiner bis mäßiger Stromdichte. C. Runge und F. Paschen[2]) haben jedenfalls unter diesen Bedingungen ein im Sichtbaren liegendes Spektrum des Schwefels beobachtet und seine Linien in eine Haupt- und zwei Nebenserien enger Triplets geordnet. Auch ich konnte dies Compoundspektrum unter den angegebenen Bedingungen erhalten, und zwar in beträchtlicher Intensität das Hauptserientriplet λ 4696,488 — 4695,690 — 4694,357 Å., welches allein in dem Leistungsbereich des von mir benutzten Spektrographen lag.

Außer diesem Serienspektrum zeigen aber meine Spektrogramme sowohl in der positiven Säule wie in den Kanalstrahlen noch einige Linien im Anfang des Ultravioletts, die einmal keine Triplets sind und auch sonst zweifellos nicht zu den Serien von Runge und Paschen gehören. Es sind dies die Linien λ 4157,9 — 4152,9 — 4151,0 Å., die zugleich nach abnehmenden Intensitäten geordnet sind. Diese Linien werden nun bei Runge und Paschen überhaupt nicht erwähnt, nur E. Rancken[3]) führt die erste und

1) J. Stark, G. Wendt und H. Kirschbaum, Physik. Zeitschr. **14.** p. 770. 1913.

2) C. Runge und F. Paschen, Wied. Ann. **61.** p. 671. 1897.

3) E. Rancken, Diss. Helsingfors 1897.

stärkste der drei Linien mit der Wellenlänge λ 4157,95 Å. in seinem Verzeichnis der Schwefellinien auf. Ihre Zugehörigkeit zum Schwefel wird hier aber auch ausdrücklich als fraglich bezeichnet, und so erschien es mir ebenfalls lange Zeit zweifelhaft, ob die Linie dem Schwefel wirklich zuzurechnen sei. Da indessen die beiden stärkeren von den drei Linien auf allen Spektrogrammen, die das obengenannte Hauptserientriplet liefern, ausnahmslos vertreten sind und dazu in einem auffällig konstanten Intensitätsverhältnis zu diesem stehen, so halte ich es nunmehr für sicher, daß diese Linien einem neuen Bogenspektrum des Schwefels angehören. Zur Unterscheidung von dem Serienspektrum werde dieses daher, gemäß dem Vorgehen Starks im Falle des Sauerstoffs[1]), als „zweites Bogenspektrum" bezeichnet, während jenes „erstes Bogenspektrum" genannt sei.

Mehr als die Bogenspektren des Schwefels sind aber seine Funkenspektren erforscht. Vor allem ist hier die eingehende Untersuchung von J.M. Eder und E. Valenta[2]) zu nennen. Wie diese Autoren fanden und wie auch ich durch eigene Beobachtung bestätigen kann, sind im S-Funkenspektrum zunächst zwei Gruppen von Linien zu unterscheiden.

Die eine, sie heiße „scharfes Funkenspektrum", umfaßt Linien, welche bei beträchtlicher Erhöhung der Stromdichte zwar verbreitert werden, dennoch nicht in dem auffallenden Maße wie die Linien der zweiten Gruppe, diejenigen des „unscharfen Spektrums". Diese Unterscheidungsweise, ebenfalls von Stark bereits früher im Falle des Sauerstoffs verwendet, will ausdrücklich die beiden Liniengruppen nicht absolut, sondern relativ zueinander charakterisieren; kleine Stromstärke in der Säule liefert vielmehr auch die „unscharfen" Linien scharf. Da Eder und Valenta sehr gute Reproduktionen über die Verbreiterungserscheinungen mitgeteilt haben, so erübrigt es sich, neue Beobachtungen über diesen Punkt mitzuteilen. Es sei im folgenden lediglich eine Anzahl Linien beider Arten zusammengestellt, die nach meinen Spektro-

1) J. Stark, G. Wendt und H. Kirschbaum, Physik. Zeitschr. **14.** p. 770. 1913.

2) J. M. Eder und E. Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, Wien 1904.

grammen besonders bemerkenswert sind. „Scharfe“ Linien sind demnach: λ 4552,6 — 4525,3 — 4174,2 — 4762,8 — 4815,6 — 4885,8 — 4917,4 Å.; „unscharfe“ dagegen: λ 4153,3 — 4174,5 — 4217,4 — 4231,2 — 4257,6 — 4259,4 — 4269,9 — 4278,7 — 4282,7 — 4778,5 Å. Die Wellenlängen entstammen dem Verzeichnis von Eder und Valenta, stellen also in keinem Punkte Neubestimmungen dar. Sie haben Geltung als Beispiele ihrer Gruppe, als welche sie natürlich auf Vollzähligkeit keinen Anspruch erheben.

Ausgezeichnet vor den vorstehend gekennzeichneten Funkenspektren führen die obigen Autoren noch eine dritte Gruppe von intensiven Funkenlinien, der sie vorzugsweise die folgenden Linien zuzählen: λ 4253,8 — 4285,1 — 4344,4 — 4354,7 Å. Entschiedener noch als die Linien des scharfen Spektrums widerstehen diese einer Verbreiterung selbst bei beträchtlicher Erhöhung der Stromstärke. Auch ich kann dieses abseitsstehende Verhalten bestätigen, soweit nämlich auf meinen sämtlichen Spektrogrammen von der positiven Säule die vorbenannten vier und außerdem die folgenden drei Linien: λ 4332,9 — 4362,6 — 4364,8 Å vorkommen. Es ist aber sehr auffällig, daß diese Linien auf keiner der Aufnahmen von den S-Kanalstrahlen auch nur andeutungsweise vertreten sind. Es fehlt sowohl die ruhende als auch die bewegte Intensität. Nun ist der Druck, dessen es zum Auftreten der Kanalstrahlen bedarf, sehr viel (100—1000 mal) kleiner als der Druck des Schwefels, für den die genannten Linien im Funkenspektrum der positiven Säule erscheinen. Es liegt darum die Vermutung nahe, daß diese Linien gar nicht dem Schwefel angehören, vielmehr eine Verunreinigung darstellen, welche die infolge des Druckes erhöhte Temperatur zur Entwicklung bringt Im folgenden wird darum von diesen Linien nicht weiter die Rede sein.

§ 12. **Zerstreuung und bewegte Intensität in den S-Kanalstrahlen.** Der Einfluß der Zerstreuung auf die bewegte Intensität in den Kanalstrahlen ist zwar bereits an anderer Stelle[1]) zergliedert und an Beispielen (O-, Hg-, Ar-Strahlen) belegt worden. Er macht sich aber bei den S-Kanalstrahlen in so auffallendem Maße geltend, und erschwert unter Umständen

1) J. Stark und H. Kirschbaum, Phys. Zeitschr. 14. p. 433. 1913.

die spektralanalytische Untersuchung der S-Strahlen so außerordentlich, daß es angebracht sein dürfte, diese besonderen Verhältnisse kurz zu schildern.

In Fig. 7 sind einleitend die Kanalstrahlenbilder einer S-Funkenlinie für S-Strahlen in S_4 und auch für S-Strahlen in einer weniger zerstreuenden Gasfüllung (H_2, H_2S, S_4, He) wiedergegeben. Es fällt auf, daß sich sowohl die ruhende wie auch die bewegte Intensität im ersten Fall nur wenig aus einer allgemeinen Schwärzung des Spektrogramms herausheben. Im zweiten Falle dagegen ist die ruhende Intensität zwar nur

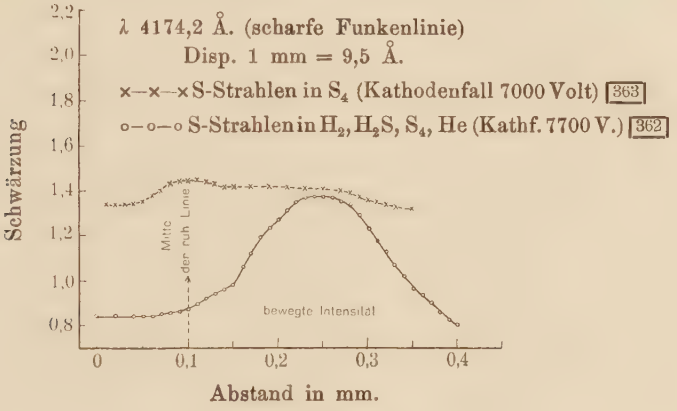


Fig. 7.

gering, die Kurve des bewegten Streifens tritt aber um so deutlicher hervor und läßt in ihrem Verlauf die Ausbildung zweier Wendepunkte erkennen. Außerdem zeigt sich das Auftreten größerer Geschwindigkeiten als im ersten Fall. Nun war unter den Bedingungen des Spektrogramms 363 die Gasfüllung sogar nicht einmal reiner S-Dampf, sondern, wie aus dem Auftreten der Wasserstofflinien auf dem Spektrogramm geschlossen werden kann, eine Mischfüllung, der, wenn auch nur in geringem Betrage, Wasserstoff beigemischt war. Als bei weiterem Betrieb der betreffenden Röhre die S-Dampfatmosphäre noch mehr von weniger zerstreuenden Gasen befreit war, gelang es trotz sechsstündiger Exposition überhaupt nicht mehr, bei den S-Linien eine bewegte Intensität nachzuweisen. Außerdem war die Stromstärke

in reinem S-Dampf sehr viel kleiner geworden als in Gasfüllungen mit etwas Wasserstoff oder gar Helium.

Es liegt auf der Hand, die großen Schwierigkeiten der Beobachtung bewegter Intensität an den reinen S-Kanalstrahlen durch das große Molekulargewicht dieses Dampfes zu erklären. Nach den vorliegenden Untersuchungen besteht nämlich im allgemeinen unter den obwaltenden Temperaturverhältnissen das S-Dampfmolekül aus vier oder sogar acht Atomen. Die starke Zerstreuung erklärt gleichfalls die geringe Stärke des Glimmstroms in reinem S-Dampf; sie dürfte aber nach den Darlegungen Starks an anderer Stelle[1]) ihren Grund vor allem in der Elektronegativität des Schwefels haben.

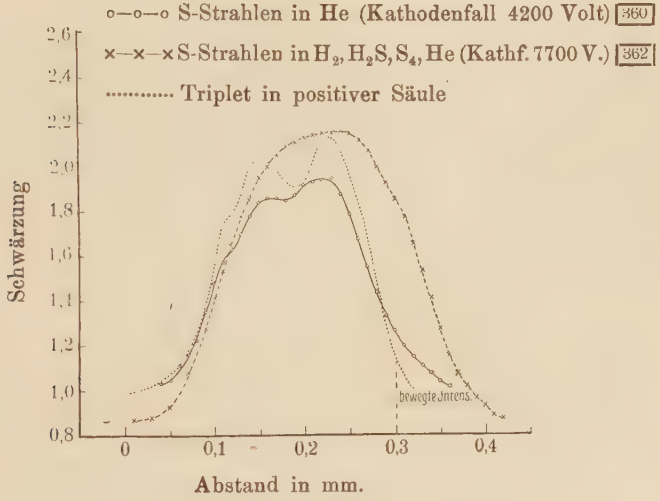
§ 13. **Vergleich der Kanalstrahlenbilder für die Bogen- und Funkenlinien des Schwefels.** Wie von Stark in mehreren Mitteilungen gezeigt worden ist, erfährt die Frage nach der Zuordnung verschiedener Spektren eines Elementes zu bestimmten Trägern dadurch ihre Beantwortung, daß man einen genauen Vergleich der Kanalstrahlenbilder an Vertretern der fraglichen Liniengruppen durchführt. Dementsprechend sind im folgenden die Kanalstrahlenbilder von Linien eines jeden der zwei Bogen- und Funkenspektren zusammengestellt.

Von dem ersten Bogenspektrum findet sich in dem Leistungsbereich des Spektrographen überhaupt nur eine Linie (Triplet) vertreten, welche aber trotz der etwas schwachen Dispersion, die bei λ 4695 Å. nur den Wert 1 : 18,7 mm : Å. erreicht, dennoch der Beobachtung sich uneingeschränkt günstig erwies. Ähnliches gilt für das zweite Bogenspektrum, das auch in λ 4158 Å. nur eine Linie lieferte, die durchaus befriedigende Schwärzungsmessungen zuließ. Größer war schon die Auswahl im Falle der Funkenspektren. Zur Mitteilung wurden die Linien bevorzugt, deren Bilder nicht von Nachbarlinien gestört und die, hinreichend intensiv, in einem Gebiete günstiger Dispersion lagen. Aufgetragen sind je zwei Kanalstrahlenbilder von Linien des „scharfen“ und „unscharfen“ Spektrums; es werden demnach im ganzen vier Linien zur Besprechung herangezogen. Diese bringen das typische Verhalten ihrer Gruppen jeweils anschaulich zur Darstellung,

1) J. Stark und H. Kirschbaum, Phys. Zeitschr. 14. p. 433. 1913.

so daß von der Behandlung weiterer Einzelfälle abgesehen werden kann.

In Fig. 8 finden sich mehrere Schwärzungsbilder für das Hauptserientriplet λ 4696,488 — 4695,690 — 4694,357 Å. aus dem ersten Bogenspektrum des Schwefels. Darunter sind zwei Bilder, die von den Kanalstrahlen erhalten wurden, und eins von der positiven Säule. Das letztere Bild sowohl wie auch das für S-Strahlen in Helium erhaltene lassen beide die



Triplet (erstes Bogenspektrum) ruhende Linien
λ 4696,5 — 4695,7 — 4694,1 Å. Disp. 1 mm = 18,7 Å.

Fig. 8.

drei Komponenten des Triplets noch deutlich erkennen; und zwar in den relativen Abständen und Intensitäten, wie sie von Runge und Paschen (l. c.) angegeben sind. Die beiden Kurven stimmen überein, bloß der kurzwellige Ast zeigt in den Kanalstrahlen einen etwas flacheren Verlauf als in den Aufnahmen von der positiven Säule. Soweit man aber diesen Unterschied gelten läßt, ist er aus dem Auftreten einer geringen bewegten Intensität auf dieser Seite der Linie zu erklären. Jedenfalls ist aber zu folgern, daß für S-Strahlen in Helium die bewegte Intensität im Verhältnis zur ruhenden

außerordentlich klein ist, so klein, daß an ihrem Auftreten mit Recht gezweifelt werden könnte.

Daß aber dennoch ihr Vorkommen als tatsächlich zu erachten ist, geht unzweifelhaft aus dem Kanalstrahlenbild der Linie hervor, für den Fall, daß die S-Strahlen — vgl. Spektrogramm 362 — in einer stärker mit S-Dampf gesättigten Atmosphäre verliefen. Erstens tritt nunmehr nach der Seite der kürzeren Wellen eine bewegte Intensität auf, zweitens ist der Wendepunkt zwischen der ersten und zweiten Komponente

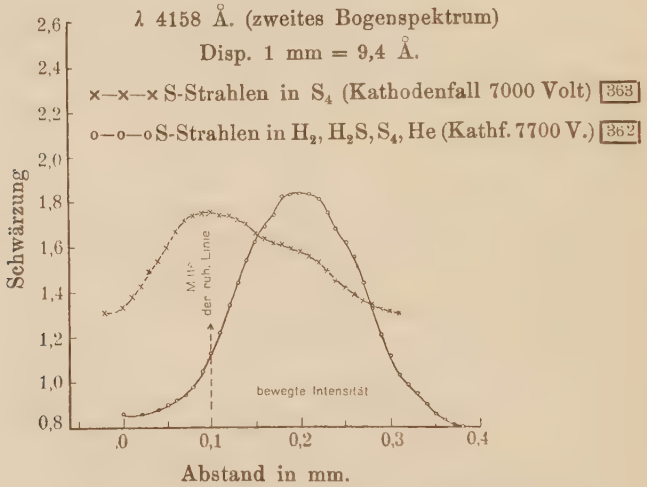


Fig. 9.

überdeckt und das Minimum zwischen der zweiten und dritten Komponente durch bewegte Intensität ausgefüllt. Das Auftreten bewegter Intensität bei einer Linie des ersten Bogenspektrums ist aber somit festgestellt. Weiter unten sollen weitere Einzelheiten der Fig. 8 ihre Erklärung finden.

Eine Linie des zweiten Bogenspektrums λ 4157,9 Å. bringen die Kanalstrahlenbilder der Fig. 9 zur Anschauung, eines für die Bedingung stärkerer, ein anderes für solche schwächerer Zerstreuung. Um den großen Unterschied dieser Linie von dem Hauptserientriplet des ersten Bogenspektrums zu erkennen, bedarf es nur eines Vergleiches der Kanalstrahlenbilder für S-Strahlen in Helium, wie ihn die mitgeteilten

Kurven des Spektrogramms 362 aufzeigen. Während die Serienlinie nur eine geringe bewegte Intensität neben der überragenden „ruhenden“ Schwärzung aufzuweisen vermag, läßt umgekehrt die Bogenlinie ihre geringe ruhende Intensität unter denselben Umständen weit hinter dem Maximum ihres bewegten Streifens zurück. Das Bogenspektrum zweiter Art zeigt also ein ganz anderes Kanalstrahlenverhalten als dasjenige erster Art (Triplet).

Die Linie λ 4157,9 Å. unterscheidet sich aber gleich scharf auch von den beiden Funkenspektren. Fig. 7 enthält bereits mehrere Kanalstrahlenbilder einer „scharfen“ Funkenlinie, die denselben Spektrogrammen entnommen sind wie diejenigen der Fig. 9. Vergleicht man die Bilder beider Linien für den Fall stärkerer Zerstreuung, Spektrogramm 363, so erhellt bereits, daß die Intensität der Bogenlinie nach einem Maximum, das bei den vorliegenden Gasbedingungen die Stelle der ruhenden Linie einnimmt, einen jäheren Abfall erleidet, als dies für die Funkenlinie zutrifft. Schärfer gezeichnet ist aber dieser Unterschied bei den von Spektrogramm 362 abgenommenen Kurven. Im Vergleich zu den ruhenden Linien, welche diesmal beide sehr schwach herausgekommen sind, gewinnt jetzt die bewegte Intensität ansehnliche Beträge. Man erkennt deutlich, daß der Unterschied in der Ausbildung ruhender und bewegter Intensität bei beiden Arten von Linien allein darin besteht, daß die bewegte Intensität bei der Bogenlinie für kleinere Geschwindigkeiten (Abstände von der ruhenden Linie) stärker hervortritt als für die größeren; bei der Funkenlinie werden dagegen die größeren Abstände auch mit relativ mehr Schwärzung erfüllt. Der aufsteigende Ast verläuft demgemäß flacher bei der Funkenlinie als bei der Bogenlinie. An Einzelheiten weist der Verlauf der Kurven beidemal, wenn auch nur schwach, zwei Wendepunkte auf und demnach drei Geschwindigkeitsintervalle. Die maximale Intensität bei der „scharfen“ Funkenlinie liegt im dritten Interwall, diejenige der Bogenlinie im zweiten.

Gleichwohl tritt die Selbständigkeit beider Liniengruppen erst vollkommen zutage beim Vergleich solcher Spektrogramme, für die die Zerstreuung noch geringer war, als es für Spektrogramm 362 zutraf. Als nämlich unter den

Bedingungen des Spektrogramms 360 die S-Strahlen fast ausschließlich in Helium zum Verlauf gebracht wurden, erschienen wohl die Funkenlinien des „scharfen“ wie „unscharfen“ Spek-

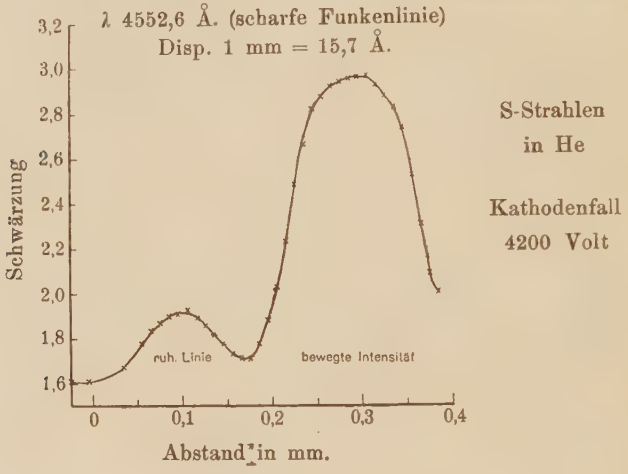


Fig. 10.

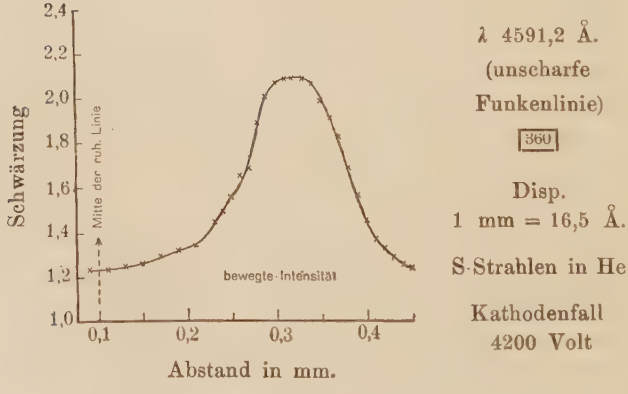


Fig. 11.

trums, und zwar war bei beiden die bewegte Intensität sehr groß gegen die ruhende; die Bogenlinie λ 4157,9 Å. aber hatte nunmehr an ruhender und noch mehr an bewegter Intensität beträchtlich verloren. Dies Zurücktreten der Bogenlinie gegen die Funkenlinien, ihr Hervortreten in reinem

S-Dampf weisen ihr daher ohne Zweifel im Spektrum des Schwefels dieselbe Stellung zu, die nach den Darlegungen

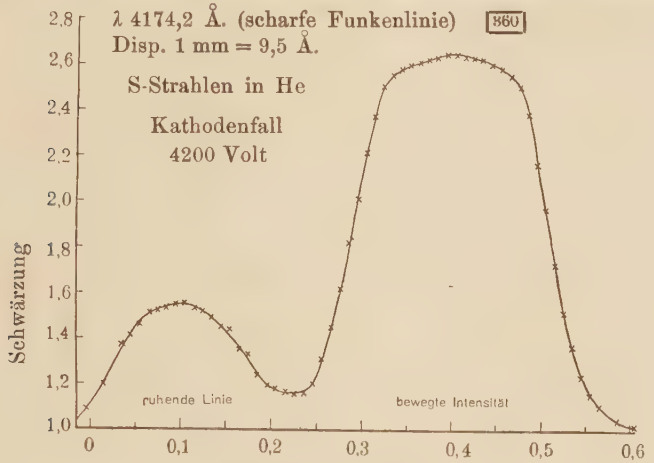


Fig. 12.

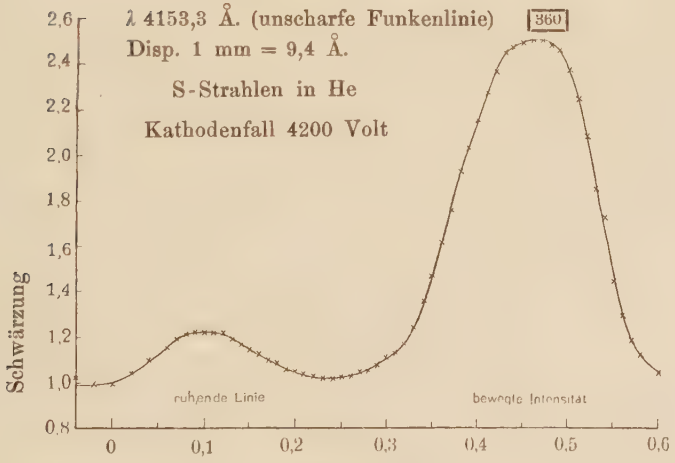


Fig. 13.

Starks im Falle des Argons[1]) dessen einwertige Linien (rotes Spektrum) einnehmen.

1) J. Stark und H. Kirschbaum, Ber. d. Münch. Akad. d. Wiss. 1913, p. 330.

Es bleibt noch übrig, den Vergleich der Kanalstrahlenbilder der „scharfen“ und „unscharfen“ Funkenlinien untereinander durchzuführen. In den Figg. 10 u. 11 und ebenfalls in den Figg. 12 u. 13 sind demgemäß Verteilungskurven bewegter Intensität für je zwei „scharfe“ und „unscharfe“ Funkenlinien mitgeteilt. Die Auswahl ist dabei so getroffen, daß zweimal ein Paar aus einer scharfen und einer unscharfen Linie aus möglichst gleichem Spektralgebiet (angenähert gleiche Dispersion) einen Vergleich ermöglicht. Die Bilder selbst entstammen *sämtlich* dem Spektrogramm 360, geben also den Fall sehr geringer Zerstreuung für fast ausschließliche Heliumfüllung wieder.

Wie nun der Vergleich der Figg. 10 u. 11, ferner der von Figg. 12 u. 13 erkennen läßt, sind die Schwärzungsbilder für beide Arten von Linien im allgemeinen einander wohl ähnlich, insofern nämlich bei beiden die bewegte Intensität weit überwiegt gegen die ruhende. Beim genauen Zuschauen ergeben sich aber auch wiederkehrende Unterschiede. So ist wahrscheinlich, daß für die „scharfen“ Linien die ruhende Intensität etwas stärker herauszukommen scheint. Unverkennbar ist jedenfalls der Unterschied, daß die bewegte Intensität der „unscharfen“ Funkenlinien die größten Geschwindigkeiten mehr bevorzugt als die mittleren und kleinen, während bei den „scharfen“ Linien auch mittlere Geschwindigkeiten eine fast gleich große bewegte Intensität aufweisen wie die größten. Demgemäß ist der Streifen bewegter Intensität bei den „scharfen“ Linien wohl breiter, das Intensitätsminimum gegen die ruhende Linie dagegen schmäler als bei den „unscharfen“ Linien. Diese Feststellung beim Schwefel zeigt somit die gleichen Unterschiede für die Kanalstrahlenbilder der beiden Funkenspektren, wie sie die Bilder derselben „scharfen“ und „unscharfen“ Funkenlinien des chemisch analogen O [1]) ergeben.

§ 14. **Zuordnung der Linienspektren des Schwefels.** Von den Möglichkeiten, die verschiedenen Linienspektren des

---

1) J. Stark, G. Wendt und H. Kirschbaum, Physik. Zeitschr. **14.** p. 770. 1913.

Schwefels bestimmten Trägern zuzuordnen, sei nur diejenige hier besprochen, die den wirklichen Verhältnissen mit großer Wahrscheinlichkeit gerecht werden dürfte. Die Verteilungskurven bewegter Intensität in den Figg. 7 u. 9, die einer „scharfen“ Funkenlinie λ 4174,2 Å. und einer Linie des zweiten Bogenspektrums λ 4157,9 Å. angehören, lassen das Auftreten zweier Wendepunkte in ihrem Verlauf deutlich erkennen. Für das Vorkommen dreier Geschwindigkeitsintervalle sprechen gleichfalls die Figg. 10—13. Es wird darum wohl der Schluß berechtigt sein, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen (Kathodenfall größer als 4000 Volt, geringe Zerstreuung) S-Strahlen in drei Ladungsstufen vor der Kathode beschleunigt werden.

Die bereits erwähnte Analogie der Linie λ 4157,9 Å. vom zweiten Bogenspektrum des Schwefels zu den Linien des roten, einwertigen Argonspektrums, ferner die Verschiedenheit ihres Verhaltens von dem der S-Funkenlinien machen es wahrscheinlich, daß diese Linie das positiv einwertige S-Atomion zum Träger hat. So ist zu verstehen, daß bei mäßiger Zerstreuung (Spektrogramm 362, Fig. 9) diese Linie eine beträchtliche Intensität gewinnt. Es erfahren nämlich ähnlich wie im Falle des Argons zahlreiche zwei- und dreiwertige S-Ionen durch Dämpfung (Elektronisierung) eine Umbildung in einwertige S-Strahlen. Wird diese Wirkung der Zerstreuung aber durch reichliche Heliumbeimischung vermindert (Spektrogramm 360), so erklärt sich die obige Angabe, daß nunmehr die Intensität der einwertigen S-Bogenlinie hinter derjenigen der Funkenlinien zurücktritt. Infolge der geringen Dämpfung behalten jetzt eben die schnellen zwei- und dreiwertigen Strahlen ihre einmal gewonnene Geschwindigkeit und Ladung zumeist bei oder kehren nach einer Elektronisierung bei einem Licht erregenden Stoße sehr leicht wieder in den höherwertigen Zustand zurück vermöge ihrer großen Geschwindigkeit. Darum weist auch die Verteilungskurve der Bogenlinie auf dem ersterwähnten Spektrogramm 362 ihre größte Intensität nicht in dem Intervalle größter Geschwindigkeit auf, sondern in dem ersten und zweiten Intervall, während unter denselben Umständen (mäßige Zerstreuung) die Funkenlinie λ 4174,2 Å. nach Fig. 7 ihre größte Intensität im dritten, eine kleinere

Intensität im zweiten, eine viel kleinere im ersten Intervall besitzt.

Ordnet man dem Bogenspektrum zweiter Art das positiv einwertige Atomion zu, so kann mit Sicherheit gefolgert werden, daß die Spektra der „scharfen“ und „unscharfen“ Funkenlinien höherwertigen S-Atomen zuzuweisen sind. Die Analogie ihres Verhaltens zu den gleichbenannten Gruppen in den Spektren des Aluminiums, Argons, Sauerstoffs macht es insbesondere wahrscheinlich, daß die „scharfen“ Linien positiv zweiwertig, die „unscharfen“ dagegen positiv dreiwertig sind. Es erscheint so einwandfrei erklärt, wenn die „scharfen“ Linien — jedenfalls unter den Bedingungen geringer Zerstreuung und kleinen Kathodenfalls (4200 Volt) des Spektrogramms 360 — nach Figg. 10 u. 12 im ersten und zweiten Intervall besonders intensiv erscheinen, während die „unscharfen“ Funkenlinien im zweiten und noch mehr im ersten Intervall eine kleinere Intensität aufweisen als im dritten.

Daß sowohl die einwertige Bogenlinie λ 4157,9 Å., als auch die zweiwertigen „scharfen“, als auch die dreiwertigen „unscharfen“ Funkenlinien des Schwefels im dritten Intervall bewegte Intensität besitzen, bedarf wohl nicht mehr ausführlicher Darlegung. Diese Erscheinung ist ebenso zu erklären wie der Wechsel der Elektronisierung und Ionisierung an den drei Arten positiver Strahlen im Falle der Elemente He, Al, Ar, Hg und O.

Was schließlich noch die Zuordnung des ersten S-Bogenspektrums zu einem bestimmten Träger betrifft, so ist die behandelte Linie (enges Triplet) λ 4695 Å. völlig analog der Hauptserienlinie des Sauerstoffs. Es ist darum zu erwarten, daß für sie ähnliche Erwägungen zutreffen werden, wie sie Stark im Falle des Sauerstoffs[1]) geäußert hat. Demnach wäre der Träger des ersten Bogenspektrums das positiv einwertige Schwefelmolekülion. In der Tat erklärt eine solche Annahme unschwer, wieso das Hauptserientriplet in den Kanalstrahlen nur eine außerordentlich kleine bewegte Intensität selbst bei kleinen Geschwindigkeiten annimmt, während gleich-

1) J. Stark, G. Wendt und H. Kirschbaum, Physik. Zeitschr. **14.** p. 770. 1913.

zeitig die ruhende Intensität erhebliche Beträge aufzuweisen vermag. Es dürfte nämlich die Vorstellung zutreffen, daß positive S_2-Strahlen auf ihrem Wege bei den meisten Stößen auf Gasmoleküle durch Dissoziation in S-Atomstrahlen zerlegt werden, daß indessen die Zahl der bei der Verlangsamung aus positiven und neutralen S-Atomstrahlen zurückgebildeten Molekülstrahlen gering bleibt. Wohl aber kann die „ruhende" Intensität der S_2-Molekülionen durch den Stoß langsamer S-, H-, He-Strahlen auf S_4-Moleküle unter Schaffung von S_2-Molekülen zur Emission gebracht werden.

§ 15. **Resultate über das S-Spektrum.**

1. An der positiven Säule kommt in S-Dampf bei kleiner bis mittlerer Stromdichte ein Linienspektrum (Bogenspektrum) zur Emission. Dieses besteht aus zwei Gruppen von Linien; die eine (erstes Bogenspektrum) umfaßt die von C. Runge und F. Paschen zu Serien geordneten Linien, die andere (zweites Bogenspektrum) mehrere nicht dazu gehörige Linien, nämlich folgende: λ 4157,9—4152,9—4151,0 Å.

Bei großer Stromdichte im oszillatorischen Funken erscheint in der positiven Säule das bekannte S-Linienspektrum (Funkenspektrum). Dieses setzt sich ebenfalls aus zwei Gruppen von Linien zusammen. Die einen oder „scharfen" Funkenlinien bleiben im Verhältnis zur anderen Gruppe der „unscharfen" Linien scharf bei Steigerung der Stromdichte, während die „unscharfen" Linien in auffallendem Maße verbreitert werden.

2. In reinem S-Dampf ist die Zerstreuung der S-Strahlen und die damit verbundene Verringerung ihrer Geschwindigkeit eine außerordentlich große. Bei gleichem Kathodenfall ist darum die Geschwindigkeit der S-Strahlen in reinem S-Dampf sehr viel kleiner als diejenige der S-Strahlen in dem wenig zerstreuenden Helium.

3. Das Hauptserientriplet des ersten Bogenspektrums λ 4696,488—4695,690—4694,357 Å. zeigt bei 7000 Volt Kathodenfall und starker Zerstreuung (nahezu reiner S-Dampf und kleine Geschwindigkeiten) neben großer ruhender Intensität eine geringe, aber deutlich erkennbare bewegte Intensität. Bei zunehmender Geschwindigkeit der S-Strahlen, also bei

Verringerung der Zerstreuung (S-Strahlen in He), ist nur mehr die ruhende Linie des Triplets wahrzunehmen, die bewegte dagegen kaum mehr.

4. Die Linien des zweiten Bogenspektrums λ 4157,9—4152,9—4151,0 Å. zeigen ebenfalls bei starker Zerstreuung und 7000 Volt Kathodenfall sowohl ruhende wie bewegte Intensität, und zwar die letztere im Verhältnis zur ersteren sehr viel größer als das Serientriplet. Bei geringer Zerstreuung (Beimischung von H und He zum S-Dampf) erscheint im ausgeprägten Unterschied vom Serientriplet die bewegte Intensität dieser Linie sehr viel größer als die ruhende Intensität, beschränkt sich indessen auf das Intervall kleiner Geschwindigkeiten, schließt sich also unmittelbar an die ruhende Linie an. Bei sehr geringer Zerstreuung (große Geschwindigkeiten) wird die ruhende und die bewegte Intensität dieser Linien im Verhältnis zu derjenigen der Funkenlinien sehr klein.

5. Die „scharfen“ und „unscharfen“ Funkenlinien erscheinen bei großer Zerstreuung (reiner S-Dampf, kleine Geschwindigkeiten) in ruhender und bewegter Intensität sehr schwach neben den Bogenlinien. Umgekehrt überwiegt bei geringer Zerstreuung (große Geschwindigkeiten) ihre ruhende und bewegte Intensität im Verhältnis zu derjenigen der Bogenlinien. Zudem ist dann ihre bewegte Intensität sehr viel größer als ihre ruhende.

Unter diesen Bedingungen unterscheiden sich die „scharfen“ und „unscharfen“ Funkenlinien in folgendem Punkte. Bei den „scharfen“ Linien ist die ruhende Intensität etwas größer als bei den „unscharfen“. Der größte Teil der bewegten Intensität liegt bei den letzteren in einem Intervall größerer Geschwindigkeiten als bei den „scharfen“ Funkenlinien. Das Intensitätsminimum zwischen ruhender Linie und bewegtem Streifen ist demgemäß bei den „unscharfen“ Funkenlinien breiter als bei den „scharfen“.

6. Der Vergleich der Kanalstrahlenbilder der vier Arten von Linien des Schwefels und die Analogie zu den Kanalstrahlenspektren anderer Elemente macht folgende Zuordnung der vier Spektren des Schwefels wahrscheinlich.

Das erste Bogenspektrum (Serienspektrum) hat das positiv einwertige S_2-Molekülion als Träger. Die Linien des zweiten

Bogenspektrums werden von den positiv einwertigen S-Atomionen, die „scharfen“ Funkenlinien von den positiv zweiwertigen, und die „unscharfen“ von den positiv dreiwertigen S-Atomionen ausgesandt.

4. Teil.

Spektrum des Chlors.

§ 16. **Spezielle Methoden.** Die Untersuchung der Cl-Spektren in den Kanalstrahlen bietet große Schwierigkeiten. Will man eine reine Cl_2-Atmosphäre als Füllung der Stromröhre benutzen, so tritt eine rasch fortschreitende Reaktion des Gases auf die Elektroden ein. Zwar werden Pt-Elektroden weniger stark als Al-Elektroden angegriffen, beide jedoch in einem Maße, das in kurzer Zeit zur Bildung eines undurchsichtigen Überzuges auf der Rohrwand führt. Die zunächst auffallende Erscheinung, daß selbst Pt in einer Kanalstrahlenröhre stark zerstäubt wird, findet ihre Erklärung in der chemischen Aktivierung[1]) des Chlors durch die Glimmentladung. Das hierbei gebildete einatomige Chlor verbindet sich eben auch leicht mit Platin.

Zur Füllung der Kanalstrahlenröhre mit reinem Chlor wurde in folgender Art verfahren. An die Kanalstrahlenröhre war ein seitliches (Entwicklungs-)Rohr angesetzt, an dessen abgewandtem Ende sich festes $AuCl_3$ befand. Zwischen die Entwicklungszelle und Stromröhre war zur Fernhaltung von Wasserdampf aus dieser ein ca. 20 cm langes, mit P_2O_5 gefülltes Rohr eingeschaltet; um die Zelle selbst war außen zum Zweck elektrischer Heizung eine Spirale herumgelegt. So konnte das Cl_2, nachdem das Chlorid durch Vorwärmen entwässert war, in beliebiger Menge, allein abhängig von dem Grade der äußeren Heizung, infolge Zersetzung des $AuCl_3$ entwickelt werden, so daß für ständigen Ersatz des in der Röhre gebundenen Chlors gesorgt wurde.

In dieser Weise wurde an mehreren Kanalstrahlenröhren eine Reihe von Aufnahmen gemacht insbesondere bei den Vorversuchen mit der älteren Einstellung des Glasspektro-

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. **14.** p. 497. 1913.

graphen von geringerer Dispersion. Bei den Aufnahmen, die im folgenden verwertet sind, wurde das Chlor auf Grund der gewonnenen Erfahrungen in einfacherer Weise dargestellt. In einem zwischen Kathode und Anode, unmittelbar vor letzterer, angeschmolzenen Seitenansatz befand sich $HgCl_2$. Durch Anheizen mit dem Bunsenbrenner und einer Heizspirale konnten dann $HgCl_2$-Dämpfe in die Stromröhre entwickelt werden. Hier wurden sie bei ihrem Auftreten vor der Anode und bei ihrem Vorwärtsschreiten zur Kathode hin von den Kathoden- und Kanalstrahlen getroffen und, soweit nicht die Erwärmung bereits eine Zersetzung in HgCl und Cl_2 herbeigeführt hatte, unter dem Stoß dieser Strahlen dissoziiert. Das so in reichlicher Menge neben Hg, HgCl und $HgCl_2$ auftretende Cl_2 konnte dann an der Kanalstrahlenbildung vor der Kathode und an der Lichtemission hinter ihr teilnehmen. Hierbei wurde der Nachteil der weitgehenden Reaktion der reinen Cl_2-Atmosphäre auf die Elektroden beträchtlich eingeschränkt. Die Füllung der Röhre bestand für diese Aufnahmen außer aus $HgCl_2$ und Cl_2 auch aus Wasserstoff und damit wohl auch aus HCl. Außerdem wurden Aufnahmen gemacht, bei denen der Teildruck des beigemischten Heliums gegenüber dem $HgCl_2$ und Cl_2 überwog, so daß in einigen Fällen die Cl-Strahlen in einer fast reinen He-Atmosphäre verliefen.

Die Funkenlinien des Chlors wurden, um einen Vergleich mit dem Kanalstrahlenspektrum zu ermöglichen, an der positiven Säule einer Geißlerröhre in der oben angegebenen Weise beobachtet. Als Füllung der Röhre dienten $AlCl_3$-Dämpfe. Das feste $AlCl_3$ befand sich hierbei in einem kurzen Seitenrohr. Die Regelung des Dampfdruckes erfolgte durch äußere Heizung.

§ 17. **Bogen- und Funkenspektrum des Chlors.** Das Funkenspektrum des Chlors (Spektrum großer Stromdichte in der positiven Säule) ist bereits von mehreren Autoren beobachtet worden. J. M. Eder und E. Valenta[1]) haben es ausführlich beschrieben und ihrer Darstellung vorzügliche Tafeln beigegeben. Später hat E. Goldstein[2]) gefunden, daß Chlor

1) J. M. Eder und E. Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, Wien 1904.

2) E. Goldstein, Verh. D. Phys. Ges. 9. p. 321. 1907.

bei mäßiger Stromdichte in der positiven Säule noch ein anderes Linienspektrum, also nach der hier gebrauchten Bezeichnungsweise, ein Bogenspektrum zur Emission bringt, und zwar in beträchtlicher Intensität, wenn unter denselben Bedingungen die Funkenlinien schwach oder überhaupt nicht vertreten sind. Die Beobachtung Goldsteins ist seitdem von keiner anderen Seite bestätigt worden, nach der vorliegenden Untersuchung der Cl-Kanalstrahlen bewahrheitet sich diese Auffindung eines neuen Cl-Spektrums indessen vollauf, nämlich als Bogenspektrum des Chlors. Die wichtigsten der von Goldstein angegebenen Bogenlinien ließen sich so im Cl-Kanalstrahlenspektrum nachweisen, und es konnte festgestellt werden, daß sie in Analogie zu anderen Elementen das Verhalten von Bogenlinien zeigen.

Von den bei Goldstein mit den Wellenlängen λ 466—461—453—339 $\mu\mu$ angegebenen Chlorlinien konnten abgesehen von der Linie λ 466 $\mu\mu$ in den Kanalstrahlen folgende Linien als Bogenlinien gekennzeichnet werden: λ 4603—4526—4389 und außerdem λ 4402 Å. Es treten noch mit geringerer Deutlichkeit einige andere Linien von Bogencharakter auf, indessen sei von der Mitteilung ihrer Wellenlängen abgesehen, da die vorliegende Untersuchung auf die Charakteristik typischer Einzellinien beschränkt sein soll.

Zahlreicher sind die Angaben über das Funkenspektrum des Chlors. Es kommen hier vor allem diejenigen Eder und Valentas in Betracht. Unter den vielen von ihnen gemessenen Linien unterscheiden sie solche, die bei steigendem Druck und wachsender Stromdichte in der positiven Säule ein besonderes Verhalten zeigen. Sie teilen mit, daß einige Linien bei einer derartigen Veränderung der Stromdichte relativ scharf bleiben, während andere im Verhältnis zu ihnen stark verbreitert werden. In Übereinstimmung damit treten auch auf meinen Spektrogrammen hauptsächlich zwei Gruppen von Funkenlinien auf; sie seien in Anlehnung an das S-Spektrum als „scharfe“ und „unscharfe“ unterschieden. Es erscheint jedoch sehr wohl möglich, daß jede dieser Hauptgruppen, zumal die „unscharfen“ Funkenlinien, weitere Untergruppen umfaßt, die bei genauerer Untersuchung, als sie hier durchgeführt werden konnte, charakteristische Unterschiede zeigen

mögen und demnach vielleicht verschiedenwertigen Trägern zuzuordnen sind.

§ 18. **Vergleich der Kanalstrahlenbilder der Bogen- und Funkenlinien des Chlors.** Die Figg. 14 u. 15 geben die Kanalstrahlenbilder zweier Bogenlinien des Chlors λ 4603 und 4527 Å. unter zwei Bedingungen wieder, einmal für 8000 Volt Kathodenfall und ziemlich starke Zerstreuung, anderseits für 17000 Volt Kathodenfall und geringe Zerstreuung. Wie wir bereits aus anderen Fällen wissen und wie der Vergleich der

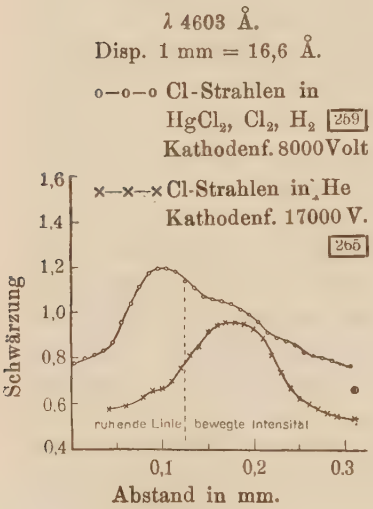


Fig. 14.

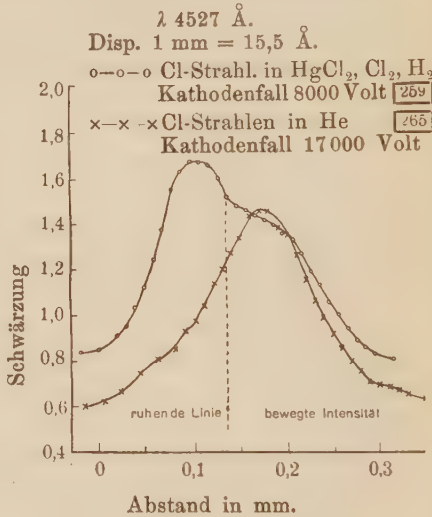


Fig. 15.

Kanalstrahlenbilder in den vorstehenden Figuren unter den beiden Bedingungen lehrt, ist bei beträchtlicher Zerstreuung die ruhende Intensität groß im Verhältnis zur bewegten Intensität, während bei geringer Zerstreuung und beim Verlauf der Cl-Strahlen in einer wenig chlorhaltigen He-Atmosphäre die ruhende Linie stark hinter dem bewegten Streifen zurücktritt. Dies gleiche Verhalten unter den gegebenen Bedingungen zeigen auch die Funkenlinien des Chlors, wie es aus den Kanalstrahlenbildern in Figg. 16 u. 17 zu ersehen ist.

Vergleicht man auf Grund der vorstehenden Kanalstrahlenbilder die bewegte Intensität von Bogen- und Funkenlinien miteinander, so ergeben sich folgende Resultate. Beim Über-

gang von beträchtlicher Zerstreuung und mäßiger Geschwindigkeit (8000 Volt Kathodenfall) zu geringer Zerstreuung und

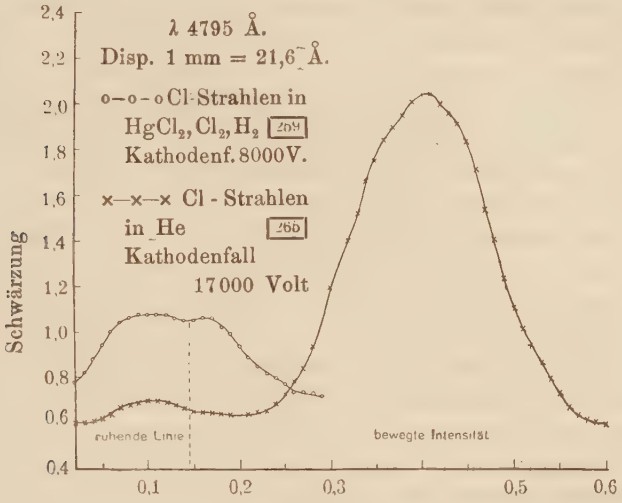


Fig. 16.

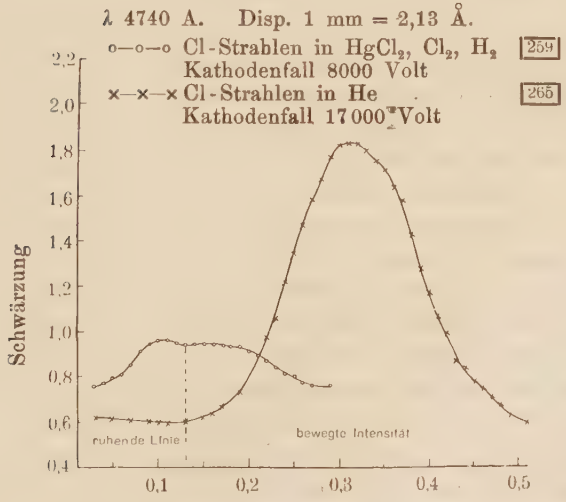


Fig. 17.

großer Geschwindigkeit (17000 Volt) wird die bewegte Intensität der Bogenlinien eher kleiner als größer, diejenige der

Funkenlinien verstärkt sich dagegen auf ein Vielfaches ihres Wertes unter den ersten Bedingungen. Zudem gewinnen die Bogenlinien durch den Übergang zu größerem Kathodenfall bei geringerer Zerstreuung in dem Intervall großer Geschwindigkeiten kaum bewegte Intensität, sie weisen diese vielmehr allein im Intervall kleiner Geschwindigkeiten und in unmittelbarem Anschluß an die ruhende Linie auf. Die Funkenlinien dagegen gewinnen bei dem Übergang zu großem Kathodenfall und geringer Zerstreuung gerade in dem Intervall großer Geschwindigkeiten eine beträchtliche bewegte Intensität, während diese im Intervalle kleiner Geschwindigkeiten sehr klein ist, so daß zwischen dem bewegten Streifen und der ruhenden Linie ein breites Intensitätsminimum sich ausbildet.

Dieser Unterschied in dem Kanalstrahlenverhalten der Bogen- und Funkenlinien des Chlors läßt es zweifellos erscheinen, daß die zwei Arten von Linien verschiedenen Trägern zuzuordnen sind. Insbesondere entspricht es der Analogie des Kanalstrahlenverhaltens bei den positiv einwertigen Linien anderer Elemente, wenn wir den Träger der Cl-Bogenlinien in dem positiv einwertigen Cl-Atomion erblicken. Wir haben alsdann zu folgern, daß die Funkenlinien des Chlors von dem positiv mehrfach geladenen Cl-Atomion emittiert werden.

Auf Grund dieser Unterscheidung müssen wir in der Verteilungskurve bewegter Intensitäten bei den Funkenlinien, soweit sie im Gebiete genügender Dispersion liegen, mindestens die Ausbildung zweier Geschwindigkeitsintervalle, d. h. eines Wendepunktes erwarten. Tatsächlich zeigen die Bilder des bewegten Streifens bei den bisher mitgeteilten Figuren einen wesentlich komplizierteren Verlauf, welcher die Annahme zweier Wendepunkte, vielleicht auch die eines dritten rechtfertigt. Im Zusammenhalt mit den späteren Figuren, sowie im Hinblick auf die beobachteten sehr großen Geschwindigkeiten (Abstände von der ruhenden Linie) scheint es sichergestellt, daß vor der Kathode die Beschleunigung dreier Ladungsstufen des Cl-Atomions statthat; das Auftreten des positiv vierwertigen Cl-Atomions erscheint unter denselben Bedingungen wahrscheinlich.

§ 19. **Kanalstrahlenverhalten der „scharfen“ und „unscharfen“ Cl-Funkenlinien.** Wenn auch die in der vorliegenden Unter-

suchung gewonnenen Kanalstrahlenbilder nicht mit Sicherheit die Frage nach dem Auftreten positiv vierwertiger Cl-Atomionen beantworten, so konnten doch Unterschiede in dem Kanalstrahlenverhalten der „scharfen“ und „unscharfen“ Linien fest-

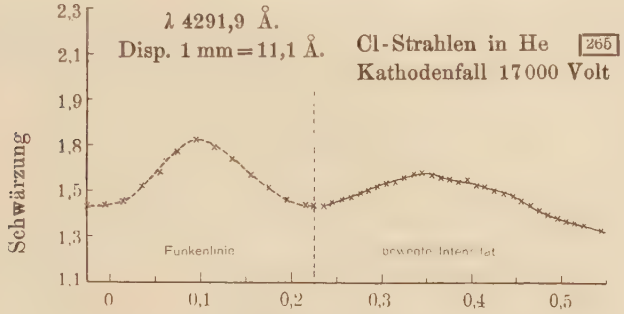


Fig. 18.

gestellt werden. Um das Ergebnis voranzustellen, ergab sich der Schluß, daß die „scharfen“ Funkenlinien dem positiven, zweiwertigen, die „unscharfen“ wenigstens zum Teil dem positiv dreiwertigen Cl-Atomion zuzuordnen sind. Es erscheint außerdem

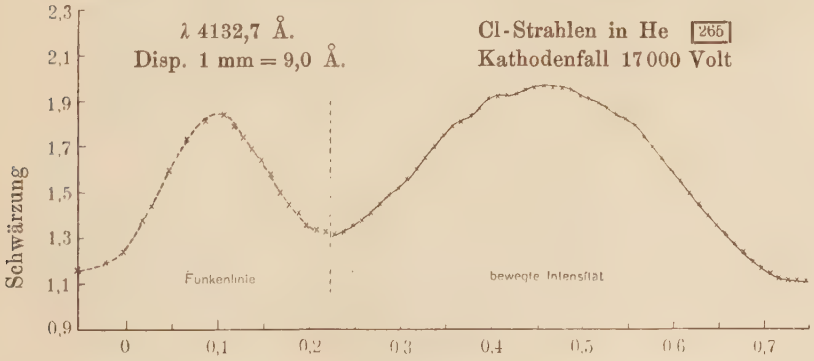


Fig. 19.

als möglich, daß ein anderer Teil der „unscharfen“ Funkenlinien von dem positiv vierwertigen Cl-Atomion emittiert wird.

Zur Veranschaulichung des Verhaltens der zwei Arten von Funkenlinien sind in den Figg. 18 u. 19 die Kanalstrahlen-

bilder der bewegten Streifen zweier „scharfer“ Funkenlinien, in den Figg. 20 u. 21 die Bilder des bewegten Streifens zweier „unscharfer“ Funkenlinien mitgeteilt. Auf dem Spektrogramm, von welchem sie abgenommen sind, fehlt bei allen Linien die

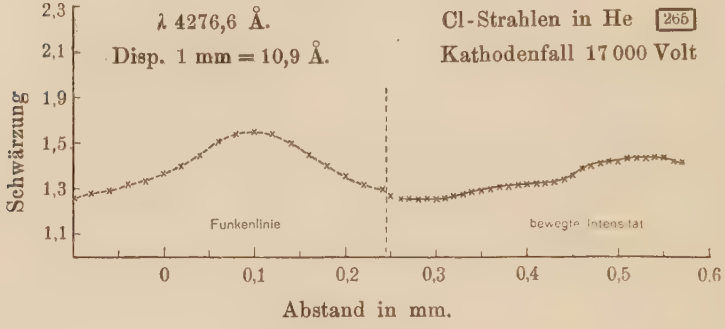


Fig. 20.

ruhende Intensität. Um einerseits ihre relative Lage zu den bewegten Streifen in den vorstehenden Figuren anzugeben, um anderseits gleichzeitig den Vergleich ihres Aussehens im Säule-Funkenspektrum zu ermöglichen, sind in den Figuren

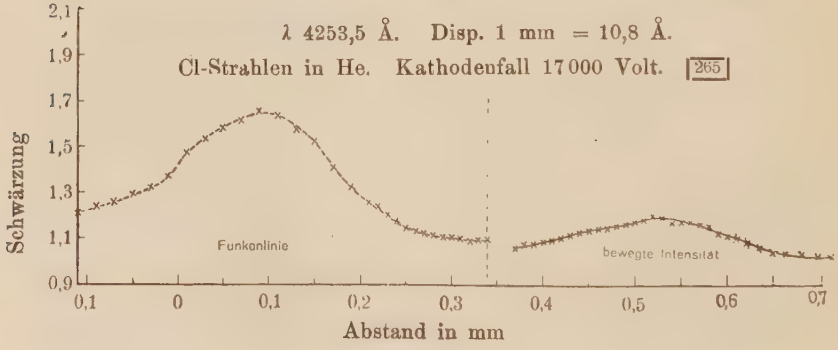


Fig. 21.

links neben dem bewegten Streifen die Schwärzungsbilder derselben Linien von einem Funkenspektrogramm eingezeichnet. Die Verbreiterung der „scharfen“ Funkenlinien ist, nach dem beiderseitigen steileren Schwärzungsabfall zu schließen, kleiner als diejenige der „unscharfen“ Linien. Während die Inten-

sitäten im Funkenspektrum der beiden Arten von Linien nur wenig voneinander abweicht, ist die bewegte Intensität der „scharfen“ Funkenlinien im Kanalstrahlenspektrum beträchtlich größer als diejenige der „unscharfen“ Funkenlinien. Das Maximum der bewegten Intensität liegt (auf Grund der Figuren von Abstand auf Geschwindigkeit reduziert) für die „unscharfen“ Funkenlinien bei erheblich größeren Geschwindigkeiten als bei den „scharfen“ Funkenlinien.

§ 20. **Resultate über das Cl-Spektrum.**

1. Chlor besitzt ein Bogen- und Funkenspektrum; in dem letzteren lassen sich zwei Hauptgruppen von Linien, „scharfe“ und „unscharfe“ Funkenlinien unterscheiden.

2. Die Cl-Bogenlinien zeigen das Verhalten positiv einwertiger Linien.

3. Die „scharfen“ Cl-Funkenlinien werden von dem positiv zweiwertigen Cl-Atomion, die „unscharfen“ wenigstens zum Teil von den positiv dreiwertigen Cl-Atomionen emittiert.

Die der Arbeit zugrunde liegenden Untersuchungen wurden im Physikalischen Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Aachen in der Zeit vom W.-S. 1911 bis S.-S. 1913 ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. J. Stark, auf dessen Anregung hin die Arbeit entstand, möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen für seine stete Interessenahme und Förderung der Arbeit. Auch Hrn. Geheimrat Prof. Dr. E. Riecke in Göttingen möchte ich meinen großen Dank abstatten für die Übernahme des Referates. Endlich schulde ich Dank den Herren Privatdozent Dr. W. Steubing, Dr. G. Wendt und H. Kirschbaum als Assistenten des Instituts.

Lebenslauf.

Ich, Robert Bernhard Joseph Künzer, kath. Konfession, wurde am 29. Juli 1890 zu Coblenz a. Rh. als Sohn des damaligen Gymnasialoberlehrers Michael Künzer und seiner Gattin Bertha geb. Schmalhausen geboren. Meinen ersten Unterricht erhielt ich in der Volksschule meiner Vaterstadt und kam mit $8^3/_4$ Jahren auf das dortige Kaiserin-Augusta-Gymnasium, dem ich bis Quarta angehörte, nachdem ich bereits Februar 1900 meinen Vater durch den Tod verloren hatte. Mit der Verlegung unseres Wohnsitzes nach Aachen trat ich im Herbst 1901 zum dortigen Realgymnasium über, das ich Ostern 1908 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Als Studienfächer wählte ich: reine und angewandte Mathematik und Physik. Zum ersten Mal immatrikuliert wurde ich Ostern 1908 an der Kgl. Techn. Hochschule zu Aachen, alsdann Ostern 1910 an der Universität Göttingen, Ostern 1911 in Bonn und Herbst 1912 wieder in Göttingen. Ich bin preußischer Staatsangehöriger und habe meinen derzeitigen Wohnsitz in Aachen.